

(19) 【発行国】 日本国特許庁 (JP)

(12) 【公報種別】 公開特許公報 (A)

(11) 【公開番号】 特開平 7-279055

(43) 【公開日】 平成 7 年 (1995) 10 月 24 日

(54) 【発明の名称】 ガラス織物用経系糊剤

(51) 【国際特許分類第 6 版】

D06M 15/333

C03C 25/02

【審査請求】 未請求

【請求項の数】 1

【出願形態】 FD

【全頁数】 5

(21) 【出願番号】 特願平 6-87306

(22) 【出願日】 平成 6 年 (1994) 3 月 31 日

(71) 【出願人】

【識別番号】 000004503

【氏名又は名称】 ユニチカ株式会社

【住所又は居所】 兵庫県尼崎市東本町 1 丁目 50 番地

(72) 【発明者】

【氏名】 川上 尚利

(57) 【要約】

【目的】 電子材料用ボード材等の樹脂板の補強材として好適なガラス織物の経系糊剤であって、従来品に比較して一段と引張強さや電気絶縁性および耐CAF性が優れたものを提供する。

【構成】 ポリビニルアルコールを主構成成分とする経系糊剤であって、この主成分に残留するアルカリ金属化合物の量が 0.5 重量%以下であるガラス織物用経系糊剤。

(19) [Publication Office] Japanese Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document] Japan Unexamined Patent Publication (A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application (A)] Japan Unexamined Patent Publication Hei 7-279055

(43) [Publication Date of Unexamined Application] 1995 (1995) October 24 day

(54) [Title of Invention] WARP SIZING AGENT FOR GLASS WEAVE

(51) [International Patent Classification 6th Edition]

D06M 15/333

C03C 25/02

[Request for Examination] Examination not requested

[Number of Claims] 1

[Form of Application] FD

[Number of Pages in Document] 5

(21) [Application Number] Japan Patent Application Hei 6-87306

(22) [Application Date] 1994 (1994) March 31 day

(71) [Applicant]

[Applicant Code] 000004503

[Name] UNITIKA LTD. (DN 69-053-7741)

[Address] Hyogo Prefecture Amagasaki City Higashihon-machi 1-C home 50

(72) [Inventor]

[Name] Upstream Naotoshi

(57) [Abstract]

[Objective] Being a warp sizing agent of preferred glass weave as reinforcement of board or other resin sheet for electronic material, it offers those where tensile strength and electrically insulating property and CAF resistance are superior by comparison with conventional goods.

[Constitution] Being a warp sizing agent which designates poly vinyl alcohol as main constituent, quantity of the alkali metal compound which remains in this main component is 0.5 wt% or less, warp sizing agent for the glass weave.

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルカリ金属化合物の含有量が0.5重量%以下のポリビニルアルコール及び／又はポリビニルアルコール誘導体を主剤とすることを特徴とするガラス織物用経系糊剤。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ガラス織物用経系糊剤に関し、詳しくはガラス織物をプリント回路基板その他の強化プラスチック製品の補強材として用いる際のガラス織物の経系被覆に有用な経系糊剤に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 ガラス織物は、ガラス繊維からなる経系と緯系を織機により製織することにより得られる。ガラス繊維は組成により、Eガラス、Dガラス、シリカガラス、石英ガラス等に分けられるが、Eガラスの生産量は、ガラス繊維全体の約8割を占め、通常ガラス繊維といえばEガラスをさす。Eガラスとは、電気絶縁用無アルカリガラスのことで、アルカリ含有量が低く、電気特性、耐熱性、機械的強度等の諸特性に優れるほか、生産性や経済性も良好で、プリント回路基板その他の強化プラスチック製品の補強材等さまざまな分野に利用されている。

【0003】 ガラス織物の経系ならびに緯系は、Eガラスの熔融物を紡糸して得られたガラスフィラメントを数百本束ねたガラスヤーンよりなるガラス繊維よりなりたっている。ところで、紡糸直後のガラス繊維はばらけやすく、またガラス繊維同士の摩擦によって容易に傷つきやすいため、紡糸段階で結合作用と潤滑作用を持つ集束剤（一次バインダーと呼ぶ）が付与されている。紡糸直後のガラス表面には水酸基が非常に多く存在するため、一次バインダーの成分は大部分が親水性で結合力の高いでんぷんであり、その他にパラフィン等の潤滑剤を配合したものが主に使われている。

【0004】 さらに経系には、織機での高速な開口運動や投��運動による摩擦や衝撃に耐えるための糊剤（経系糊剤と呼ぶ）を付与している。経系糊剤の作用は経系に剛性や滑性を付与することにある。経系糊剤は、ガラス経系に均一に付与させるため、低粘性の溶液状態で使用するのが望ましく、しかも、環境安全性等の理由で水溶液での使用が望まれており、従って水溶性高分子が専ら使われる現状にある。またガラス経系において、個々のガラスフィラメントは折れやすいが、それらを集束したガラスヤーンを経系糊剤によって集束固着することによって、強靱で可撓性の大きなガラス繊維となる。この際、経系糊剤はガラスフィラメントに対する強い接

## [Claim(s)]

[Claim 1] It designates that content of alkali metal compound designates poly vinyl alcohol and/or poly vinyl alcohol derivative of the 0.5 wt% or less as primary agent as feature, warp sizing agent for glass weave.

## [Description of the Invention]

## [0001]

[Field of Industrial Application] As for this invention, as for details it uses glass weave as reinforcement of printed circuit substrate other reinforced plastic product case where it is something regarding useful warp sizing agent in warp coating of glass weave in regard to warp sizing agent for glass weave.

## [0002]

[Prior Art] Glass weave is acquired doing warp and weft yarn which consist of the glass fiber with loom by weaving. glass fiber is divided into E glass, D glass, silica glass and the quartz glass etc by composition, but if amount of production of E glass occupies approximately 8 percentage of glass fiber entirety and mentions the glass fiber it points usually to E glass. Besides E glass, with thing of nonalkaline glass for electrical insulation, alkali content is low, is superior in electrical property, heat resistance and mechanical strength or other characteristic, also the productivity and economy being satisfactory, it is utilized in various field such as reinforcement of printed circuit substrate other reinforced plastic product.

[0003] Warp and weft yarn of glass weave, spinning doing melt of the E glass, have consisted from glass fiber which consists of glass yarn which the glass filament which it acquires several hundred is bundled. By way, glass fiber immediately after spinning rose is easy to be hurt damages easily easily in addition with friction of the glass fiber, bundle binder (It calls primary binder.) which has bonding action and lubricating action with spinning steps is granted. Because hydroxy group exists very mainly in glass surface immediately after the spinning, component of primary binder major portion being hydrophilicity, is the starch where bonding force is high, those which in addition combine the paraffin or other lubricant are used mainly.

[0004] Furthermore glue (It calls warp sizing agent.) in order to withstand rapid opening motion with the loom and friction and impact due to shuttle throwing motion is granted to warp. Action of warp sizing agent is to grant stiffness and slipperiness to warp. As for warp sizing agent, in order to grant to uniform in glass warp, to be desirable to use with solution state of low viscosity, furthermore, use with the aqueous solution is desired in environmental safety or other reason, is a present state where therefore the water soluble polymer is exclusively used. In addition individual glass filament is easy to break in glass warp, but it becomes big glass fiber of flexibility with toughness by converging blocking doing those

着性を有し、しかも適度の柔軟性がある、また、ガラス表面に被覆した糊膜の機械的性質が湿度によって変化しない特性を有することが求められる。一般に経系糊剤に使われる上記特性を有する水溶性高分子としては、ポリビニルアルコール系とアクリル系がある。両者とも良好な接着性を示すものの、アクリル系は、柔らかすぎ、糊膜の機械的強度が低く、吸湿しやすいため湿度による変化も大きく、そのうえ高価格でもある。したがって、ガラス織物用経系糊剤には主にポリビニルアルコール系が用いられている。

【0005】ポリビニルアルコールはビニルアルコールの酢酸エステルである酢酸ビニルを重合してポリ酢酸ビニルとし、これを加水分解して製造する。このようにエステル類をカルボン酸とアルコールに加水分解する反応をけん化と呼ぶ。この場合、水のみでは反応が遅いので酸またはアルカリを触媒として用いる。アルカリによるけん化の促進作用は酸に比べて非常に大きいのでアルカリ性けん化が用いられ、生成物がカルボン酸のアルカリ塩になるためアルカリとして水酸化ナトリウムあるいは水酸化カリウム等のアルカリ金属化合物が使われる。通常は、水酸化ナトリウムが主に使用される。

【0006】かくして、ポリ酢酸ビニルをポリビニルアルコールにけん化した際、反応生成物中には酢酸ナトリウム、酢酸カリウム等のアルカリ金属塩類が副産物として生成する。なお、通常は酢酸ナトリウムが主成分である。これら副産物の大部分は生産工程中に精製回収されるが、その一部は不純物としてポリビニルアルコール中に残存する。したがってこれを主剤として用いて調製した経系糊剤中には、アルカリ金属であるナトリウムやカリウムが塩類の形で残留することになる。

【0007】ガラス織物は製織後の後処理工程として接着性向上のための表面化学処理が施される。この表面化学処理とは、ガラス織物がプリント回路基板その他の強化プラスチック製品の補強材に使われた際、ガラス繊維とマトリックス樹脂との間の接着を一段と向上させるカップリング剤をガラス織物表面に付与しそれを化学結合する表面被覆処理のことである。この場合、ガラス織物表面に一次バインダーや経系糊剤が存在すると、カップリング剤を通じてのガラスと樹脂の接着力が極端に低下するため、一次バインダーや経系糊剤等の表面被覆物（以下、単に経系糊剤と称する。）は、一般に製織後前記表面化学処理以前に除去する必要がある。この際の除去法としては、いくつかの方法があり、湿式と乾式が挙げられる。すなわち、水系で糊抜きする方法と糊剤等を焼却除去する方法である。

【0008】湿式除去法として水系で糊抜きする方法は従来から主に衣料用織物で用いられてきた。この方法は乾式法と

converging glass yarn which is done with warp sizing agent. In this case, it possesses strong adhesiveness where warp sizing agent confronts the glass filament, furthermore a moderate flexibility there is, in addition, the mechanical property of cement film which coating is done it can seek from glass surface the fact that it possesses characteristic which does not change with the humidity. There is a polyvinyl alcohol type and a acrylic as water soluble polymer which possesses the above-mentioned characteristic which is used generally in warp sizing agent. Although both also satisfactory adhesiveness are shown, acrylic, too soft to be, mechanical strength of cement film is low, absorbed moisture to do it damages easily and also change with humidity is large, it is a high price on that. Therefore, polyvinyl alcohol type is used to warp sizing agent for glass weave mainly.

[0005] Polymerizing vinyl acetate which is a acetic acid ester of vinyl alcohol, it designates the poly vinyl alcohol as polyvinyl acetate, hydrolysis does and produces this. This way esters reaction which hydrolysis is done is called the saponification in carboxylic acid and alcohol. In this case, because in glass reaction is slow, it uses acid or alkali as catalyst. Because promoting action of saponification due to alkali is very large in comparison with acid it can use alkaline saponification, because product becomes alkali salt of carboxylic acid, sodium hydroxide or potassium hydroxide or other alkali metal compound is used as alkali. usually, sodium hydroxide is used mainly.

[0006] This way, polyvinyl acetate in poly vinyl alcohol occasion where saponification it does, the sodium acetate and potassium acetate or other alkali metal salt it forms in reaction product as byproduct. Furthermore, sodium acetate is main component usually. major portion of these byproduct is refined recovers in production step, but the part of that remains in poly vinyl alcohol as impurity. Therefore this as primary agent using in warp sizing agent which it manufactures, it means that sodium and potassium which are a alkali metal remain in the form of salts.

[0007] As for glass weave surface chemical treatment for adhesiveness improvement is administered as the post-treatment step after weaving. This surface chemical treatment, occasion where glass weave was used in reinforcement of printed circuit substrate other reinforced plastic product, glueing with glass fiber and matrix resin one step the coupling agent which improves is granted to glass weave surface, that it is surface coating which does chemical bond. In this case, when primary binder and warp sizing agent exist in glass weave surface, because the adhesion strength of glass and resin via coupling agent decreases extremely, primary binder and warp sizing agent or other surface coated matter (Below, it names warp sizing agent simply. ) have necessity to remove generally before weaving backward description surface chemical treatment. In this case there are several method as removal method, can list wet type and dry type. With namely, method which water-based cement exclusion is done, It is a method which glue etc incineration is removed.

[0008] With water-based method which cement exclusion is done as used from until recently mainly with clothing weave as wet type

比較して織物が高温にさらされることがないため、織物の強力が低下しないという利点があるものの、経糸と緯糸がセットされないため動きやすく織物の目曲がり等が発生する問題点がある。目曲がりを矯正しやすい衣料用織物はともかくとして、目曲がりを矯正しにくいガラス織物用としては一般的には実施されていない。

【0009】乾式糊剤除去法としては、連続焼却法、バッチ式焼却法及び両者の組み合わせ法がある。現在、この連続法とバッチ式法を組み合わせた二段階焼却法が主流となっている。いずれもガラス織物が燃えない性質を生かして、経糸糊剤を焼却除去する方法である。この乾式糊除去法はヒートクリーニング方法と呼ばれている。

【0010】上記したいずれのヒートクリーニング方法を採用する場合でも、ポリビニルアルコール系経糸糊剤を使用すると、その糊剤中に夾雑含有するアルカリ金属は焼却後も除去されことなくアルカリ金属炭酸塩等のアルカリ金属化合物の形でガラス織物中に残留してしまう。この際、ガラスフィラメント表面に固着した大部分のアルカリ金属化合物は上記した表面化学処理によって水性媒体中に溶出除去されるが、一部のアルカリ金属化合物はヒートクリーニング中の加熱によってガラスフィラメント内に溶存し、その表面において固溶体の形で残留するため、永続的にガラス織物の性能に影響を及ぼす。

#### 【0011】

【発明が解決しようとする課題】上記のように従来の経糸糊剤では、ヒートクリーニング中にアルカリ金属がアルカリ性の塩類の形でガラス織物中に残留するため、次の問題点が生じる。

(1) ガラス織物がプリント回路基板に使われた際、プリント回路基板の電気絶縁性を低下させる。

(2) プリント回路基板のコンダクティブ・アノードック・フィラメント(CAFと呼ぶ)の発生を促進させる。

(3) アルカリのガラス質に対する浸食作用によりガラス織物の引張強さを低下させる。

【0012】本発明は、このような課題をすべて解決することができる、優れた性能を有するガラス織物用経糸糊剤を提供することを目的とするものである。

#### 【0013】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記の課題を解決するために鋭意検討した結果、酢酸ナトリウム等のアルカリ金属化合物を完全除去したポリビニルアルコールをガラス

removal method. This method is easy to move because there are not times when weaves exposed to high temperature by comparison with dry method, although there is a benefit that, tenacity of weave does not decrease, because the warp and weft yarn are not set, there is a problem where grain curvature etc of weave occurs. clothing weave which is easy to correct grain curvature is not executed as the one for glass weave which is difficult to correct grain curvature as anyhow, generally.

[0009] As dry type sizing removal method, there is a combination method of continuous incineration method, batch incineration method and both. Presently, this continuous method and two-stage incineration method which combines batch method have become mainstream. In each case utilizing property where glass weave does not burn, is a method which warp sizing agent incineration is removed. This dry type cement removal method is called heat cleaning method.

[0010] When with case and polyvinyl alcohol type warp sizing agent is used, alkali metal which it mixes contains in glue in form of alkali metal carbonate salt or other alkali metal compound remains in glass weave without after incineration where no heat cleaning method which you inscribed is adopted being removed. In this case, in glass filament surface alkali metal compound of major portion which blocking is done is liquated is removed in aqueous medium by surface chemical treatment which was inscribed, but alkali metal compound of part dissolves inside glass filament with heating in heat cleaning, in order to remain in form of solid solution in the surface, exerts influence on performance of glass weave in permanent.

#### [0011]

[Problems to be Solved by the Invention] As description above with conventional warp sizing agent, because in heat cleaning alkali metal in the form of salts of alkalinity remains in glass weave, following problem occurs.

(1) Occasion where glass weave was used in printed circuit substrate, electrically insulating property of the printed circuit substrate it decreases.

(2) Occurrence of conductive anodic filament (CAF it calls) of printed circuit substrate is promoted.

(3) Tensile strength of glass weave it decreases with etching action of glass of the alkali.

[0012] It is something which designates that warp sizing agent for glass weave which possesses performance where this invention can solve this kind of problem entirely, is superior is offered as objective.

#### [0013]

[Means to Solve the Problems] These inventors discovered fact that it can achieve this objective, result of the diligent investigation, polyvinyl alcohol which sodium acetate or other alkali metal compound

織物用経系糊剤として用いることにより、かかる目的を達成し得ることを見だし、本発明に到達した。すなわち本発明は、アルカリ金属化合物の含有量が0.5重量%以下のポリビニルアルコール及び／又はポリビニルアルコール誘導体を主剤とすることを特徴とするガラス織物用経系糊剤を要旨とするものである。

【0014】以下、本発明を詳細に説明する。本発明のガラス織物用経系糊剤は、ポリ酢酸ビニルをアルカリによってけん化して得られるポリビニルアルコール系水溶性高分子（以下、単にポリビニルアルコールと称する。）よりなる糊剤であって、ポリ酢酸ビニルの完全けん化物又は部分けん化物すなわちポリビニルアルコール又はポリ（ビニルアルコール／酢酸ビニル）共重合体等のポリビニルアルコール誘導体を主剤とするものである。

【0015】本発明のガラス織物用経系糊剤の主剤であるポリビニルアルコールは、その合成工程由来のアルカリ金属化合物の含有量が0.5重量%以下のものを使用することが必須である。ところで、通常の市販のポリビニルアルコールは副産物として酢酸ナトリウム等のアルカリ金属化合物がおおむね0.9～1.8重量%程度残存する。従って、ポリビニルアルコールをガラス織物用経系糊剤に使用するには、アルカリ金属化合物を除去する必要がある。

【0016】ガラス織物用経系糊剤は上記のポリビニルアルコールが主剤であるが、糊付けを最も効果的にするために油剤と併用される。油剤は系に柔軟性や平滑性を持たせたり吸湿性や帯電防止性を付与させるが、量が多すぎると糊皮膜の強度が低下し接着性が悪くなるため、目的とする効果に応じて量を調整する。一般的に添加量は対主剤の重量%で数～十%である。油剤の組成はワックス系、オイル系、活性剤系に大別されるが目的とする効果によって使い分けをする。

【0017】これらの主剤と油剤から得られたガラス織物用経系糊剤を後工程で除去するためには、第一段階でガラス織物を600～750℃の加熱炉の中を通し連続的に糊剤等を減少させ、第二段階でガラス織物をロール状に巻いてバッチ式のオーブンに入れ350～420℃で数十時間加熱することによって焼却除去するのが一般的である。この場合、ポリビニルアルコール中に残留したアルカリ金属の酢酸塩等の化合物は除去されることなく、酢酸塩から炭酸塩に変化してガラス織物中に残留してしまう。この残留したアルカリ金属塩は、アルカリによってガラスを腐食してガラス織物の引張強さを低下させる他、ガラス織物がプリント回路基板に使われた際、残留するアルカリ金属イオンがプリント回路基板の電気絶縁性を低下させたり、プリント回路基板のCAFの発生を促進させるため、好ましくない。

complete removal is done as warp sizing agent for glass weave by using in order to solve above-mentioned problem, arrived in this invention. Namely it is something where this invention designates that content of the alkali metal compound designates poly vinyl alcohol and/or poly vinyl alcohol derivative of 0.5 wt% or less as primary agent as feature, designates warp sizing agent for glass weave as gist.

[0014] Below, this invention is explained in detail. warp sizing agent for glass weave of this invention, polyvinyl acetate saponification doing with the alkali, polyvinyl alcohol type water soluble polymer which is acquired (Below, it names poly vinyl alcohol simply. ) being a glue which consists of, is something which designates completely saponified product or partially saponified product namely the poly vinyl alcohol or poly-(vinyl alcohol / vinyl acetate) copolymer or other poly vinyl alcohol derivative of polyvinyl acetate as primary agent.

[0015] As for poly vinyl alcohol which is a primary agent of warp sizing agent for glass weave of this invention, when content of alkali metal compound of synthesis step derivation uses those of 0.5 wt% or less, thing is necessary. By way, as for conventional commercial poly vinyl alcohol sodium acetate or other alkali metal compound 0.9 to 1.8 weight % extent remains in general as the byproduct. Therefore, poly vinyl alcohol is used for warp sizing agent for glass weave, it is necessary to remove alkali metal compound.

[0016] Warp sizing agent for glass weave above-mentioned poly vinyl alcohol is primary agent, but the oil it is jointly used in order most to designate starching as the effective. oil can give flexibility and smoothness in yarn, grants moisture absorption and the antistatic property, but when quantity is many, because strength of cement film decreases and adhesiveness becomes bad, quantity is adjusted according to effect which is made objective. addition quantity is several to ten and several % generally with weight % of anti-primary agent. composition of oil wax system, is roughly classified to the oil-based and surfactant system, but you use properly with effect which is made objective.

[0017] In order to remove warp sizing agent for glass weave which is acquired from these primary agent and oil with postprocessing, with first step decreasing the glue etc to continuous glass weave through through furnace of the 600 to 750 °C, with second stage winding glass weave in roll, you insert in the oven of batch type, incineration it is general by several tens of hours heating with 350 to 420 °C to remove. In this case, acetate or other compound of alkali metal which remains in poly vinyl alcohol from the acetate changing in carbonate without being removed, remains in the glass weave. In order this as for alkali metal salt which remains, with alkali glass corroding, tensile strength of glass weave besides it decreases, occasion where glass weave was used in printed circuit substrate, alkali metal ion which remains decreases, electrically insulating property of printed circuit substrate to promote occurrence of the CAF of printed circuit substrate, it is not desirable.

【0018】ガラス織物の強度や電気絶縁性、耐CAF性を低下させない経系糊剤として鋭意研究の結果、ポリビニルアルコール中のアルカリ金属酢塩を除去してガラス織物用経系糊剤に用いることが最適であることが明らかになった。

【0019】本発明のアルカリ金属化合物除去方法としては、メタノール等の溶媒を用いた抽出法、水等の溶媒に溶かした溶液についての透析法又は逆浸透法あるいは再結晶法等の精製法が好適な方法として挙げられるが、これに限るものではない。

【0020】アルカリ金属化合物のポリビニルアルコールに対する含有量は0.5重量%以下である必要がある。もしアルカリ金属化合物の含有量が0.5重量%を越すような場合は、経系糊剤の焼却除去後に炭酸塩の形でガラス織物中に残留し、電気絶縁性や耐CAF性を劣化させる他、ガラス織物の強度を低下させる。

【0021】本発明のガラス織物用経系糊剤は、アルカリ金属化合物の含有量が0.5重量%以下であるポリビニルアルコールと油剤をそのまま、あるいは必要に応じてこれに接着性向上剤、柔軟剤、レベリング剤、ブロッキング防止剤等の添加剤を配合し、通常の攪拌装置付き溶解槽中で水または温水に溶解させて調整する。本発明の経系糊剤をガラス経系に使用する方法としては、本経系糊剤を定量ポンプ等にて定量輸送し、ガラス経系にディップ槽やロールコート等の一般的な塗布法を用いて連続的に塗布する方法が最も普遍的な方法として採用することができる。

#### 【0022】

【作用】本発明においては、経系糊剤中にアルカリ金属化合物が残留しないため、アルカリがガラスを侵すことによって生じる強度低下や、アルカリ金属イオンの介在によるガラス織物の電気絶縁性、耐CAF性の劣化を防止する役目を果たす。

#### 【0023】

【実施例】次に、本発明を実施例によって具体的に説明する。

##### 実施例1

けん化度88%、重合度600、残留酢酸ナトリウム0.89%のポリビニルアルコールをソックスレー抽出器を用いてメタノールで1時間洗浄した。残留酢酸ナトリウムの量は0.00重量%である。この主剤にポリエチレングリコール変性品からなる油剤を10:1の重量比で調合し、水に5重量%の濃度で完全溶解させた。この溶液をガラス経系に塗布して乾燥させた後、ロール状に巻き取った。巻き取った後のロールの巻姿は均整のとれた形状を保っていた。操業中のブロッキング等の巻取り不良は全く発生しなかった。

[0018] Result of diligent research, removing alkali metal acetate in poly vinyl alcohol strength and the electrically insulating property and CAF resistance of glass weave as warp sizing agent which does not decrease, it became clear for fact that it uses for warp sizing agent for glass weave to be optimum.

[0019] As alkali metal compound removal method of this invention, extraction method which uses methanol or other solvent, dialysis or reverse osmosis method or recrystallization method or other purification method concerning solution which was melted in the water or other solvent, is listed as preferred method, but it is not something which is limited to this.

[0020] As for content for poly vinyl alcohol of alkali metal compound it is necessary to be at 0.5 wt% or less. content of alkali metal compound crosses over 0.5 weight % is, kind of when, after incineration removing of warp sizing agent in form of carbonate it remains in the glass weave, electrically insulating property and CAF resistance besides it deteriorates, strength of the glass weave it decreases.

[0021] Warp sizing agent for glass weave of this invention, poly vinyl alcohol and finish where the content of alkali metal compound is 0.5 wt% or less that way, or combines adhesiveness improver, the plasticizer, leveling agent and antiblocking agent or other additive in according to need this, melts in water or warm water in conventional stirrer-equipped dissolution tank and adjusts. It can transport this warp sizing agent quantification with such as metering pump as method which uses warp sizing agent of this invention for glass warp, it can adopt the method which is applied to continuous making use of dip tank and the roll coater or other general painting method for glass warp as most universal method.

#### [0022]

[Work or Operations of the Invention] Regarding to this invention, because alkali metal compound does not remain in the warp sizing agent, strength decrease which it occurs due to fact that alkali damages glass and, electrically insulating property of glass weave due to inclusion of alkali metal ion, role which prevents deterioration of CAF resistance is carried out.

#### [0023]

[Working Example(s)] Next, this invention is explained concretely with Working Example.

##### Working Example 1

Poly vinyl alcohol of degree of saponification 88%, degree of polymerization 600 and residual sodium acetate 0.89% 1 hour was washed with methanol making use of Soxhlet extractor. Quantity of residual sodium acetate is 0.00 weight %. It compounded oil which consists of polyethylene glycol modification in this primary agent with the weight ratio of 10:1, in water complete dissolution did with concentration of the 5 weight %. Applying this solution to glass warp, after drying, it retracted in the roll. After retracting, fluff of roll maintained shape where balance is achieved. blocking or other

【0024】巻き取られたガラス経糸を織機にて製織した後、直径30cmのステンレス製の円筒にロール状に巻き取った。このロール状のガラス織物を回分式のオープンにて400°Cで80時間加熱して一次バインダーや経糸糊剤を焼却除去した。

【0025】このガラス織物を、アミノシランカップリング剤の7g/l水溶液を酢酸でpH4.5に調整した処理液に浸漬し、パッドロールで絞った後130°Cで5分間乾燥させて処理クロスを得た。

【0026】次ぎに上記表面処理したガラス織物にエピコート5045（油化シェルエポキシ株式会社製）80重量部、エピコート154（油化シェルエポキシ株式会社製）20重量部、硬化剤及び硬化促進剤としてジシアンジアミド3.2重量部、2エチル4メチルイミダゾール0.05重量部、希釈溶剤としてジメチルホルムアミド20重量部、メチルセロソルブ20重量部、メチルエチルケトン15重量部からなるエポキシ樹脂ワニスを含浸した後、150°Cで5分間熱処理して樹脂含有量が40%のプリプレグを作成した。このプリプレグを4枚重ねて外層に35μmの銅箔を配設した重複積層体を形成し、これを170°C、圧力40kg/cm<sup>2</sup>で60分間加圧成形して銅張り積層板を得た。

#### 【0027】実施例2

けん化度88%、重合度600、残留酢酸ナトリウム0.89%のポリビニルアルコールをソックスレー抽出器を用いてメタノールで40分間洗浄した。残留酢酸ナトリウムの量は0.50重量%である。この主剤について実施例1と同様に経糸糊剤を調合してガラス織物を製織し、実施例1と同様な処理を施して、処理クロスを得た。更に実施例1と同様なエポキシ樹脂加工を行い、銅張り積層板を作成した。

#### 【0028】比較例1

けん化度88%、重合度600、残留酢酸ナトリウム0.89重量%のポリビニルアルコールをメタノールで洗浄せずに経糸糊剤の主剤とした。この主剤について実施例1と同様に経糸糊剤を調合してガラス織物を製織し、実施例1と同様な処理を施して、処理クロスを得た。更に実施例1と同様なエポキシ樹脂加工を行い、銅張り積層板を作成した。

#### 【0029】比較例2

けん化度88%、重合度600、残留酢酸ナトリウム0.89%のポリビニルアルコールをソックスレー抽出器を用いて

winding deficiency in operation did not occur completely.

[0024] Glass warp which is retracted with loom weaving after doing in the cylindrical pipe of stainless steel of diameter 30 cm was retracted in roll. With oven of batch system 80 hour heating glass weave of this roll with 400 °C, incineration it removed primary binder and warp sizing agent.

[0025] This glass weave, it soaked 7 g/l aqueous solution of amino silane coupling agent in process liquid which was adjusted pH 4.5 with acetic acid, after squeezing with padder roll, the 5 min drying with 130 °C, it acquired treated cloth.

[0026] Next above-mentioned surface treatment in glass weave which is done Epikote 5045 (Yuka Shell Epoxy K.K. (DN 69-068-8882) make) 80 parts by weight, Epikote 154 (Yuka Shell Epoxy K.K. (DN 69-068-8882) make) 20 parts by weight, as curing agent and curing promoter, dicyanodiamide 3.2 parts by weight, 2 ethyl 4 methyl imidazole 0.05 parts by weight, as dilution solvent, dimethylformamide 20 parts by weight, methyl cellosolve 20 parts by weight and methylethyl ketone 15 parts by weight, epoxy resin varnish which consists of, After impregnating, 5 min thermal processing doing with the 150 °C, resin content drew up prepreg of 40%. 4 repeating this prepreg, it formed repetition laminate which arranges copper foil of 35 μm in outer layer, 60 min press molding did this with the 170 °C and the pressure 40 kg/cm<sup>2</sup> acquired copper-clad laminated board.

#### [0027] Working Example 2

Poly vinyl alcohol of degree of saponification 88%, degree of polymerization 600 and residual sodium acetate 0.89% 40 min was washed with methanol making use of Soxhlet extractor. Quantity of residual sodium acetate is 0.50 weight %. Compounding warp sizing agent in same way as Working Example 1 concerning this primary agent, weaving it did glass weave, administering treatment which is similar to Working Example 1, it acquired treated cloth. Furthermore epoxy resin processing which is similar to Working Example 1 was done, the copper-clad laminated board was drawn up.

#### [0028] Comparative Example 1

Without washing poly vinyl alcohol of degree of saponification 88%, degree of polymerization 600 and residual sodium acetate 0.89 weight % with the methanol, it made primary agent of warp sizing agent. Compounding warp sizing agent in same way as Working Example 1 concerning this primary agent, weaving it did glass weave, administering treatment which is similar to Working Example 1, it acquired treated cloth. Furthermore epoxy resin processing which is similar to Working Example 1 was done, the copper-clad laminated board was drawn up.

#### [0029] Comparative Example 2

Poly vinyl alcohol of degree of saponification 88%, degree of polymerization 600 and residual sodium acetate 0.89% 30 min was



メタノールで30分間洗浄した。残留酢酸ナトリウムの量は0.60重量%である。この主剤について実施例1と同様に経糸糊剤を調合してガラス織物を製織し、実施例1と同様な処理を施して、処理クロスを得た。更に実施例1と同様なエポキシ樹脂加工を行い、銅張り積層板を作成した。

【0030】処理クロスの特性の評価

・引張強さ

JIS R-3420に基づき、処理クロスの引張強さを測定した。前記実施例1～2および比較例1～2により作成した処理クロスの引張強さを表1に示した。

【0031】積層板の特性の評価

・絶縁抵抗

JIS C-6481に基づき、積層板の絶縁抵抗を測定した。

【0032】・耐CAF性

積層板を85℃、85%RHの高温高湿雰囲気に入れ、スルーホールによって積層板に形成した電極間の絶縁性が1/2に低下するに至る時間を測定し、これを耐CAF性の目安とした。前記実施例1～2および比較例1～2により作成した積層板の各特性を表1に示した。

【0033】

washed with methanol making use of Soxhlet extractor. Quantity of residual sodium acetate is 0.60 weight %. Compounding warp sizing agent in same way as Working Example 1 concerning this primary agent, weaving it did glass weave, administering treatment which is similar to Working Example 1, it acquired treated cloth. Furthermore epoxy resin processing which is similar to Working Example 1 was done, the copper-clad laminated board was drawn up.

[0030] Appraisal of characteristic of treated cloth

\* tensile strength

On basis of JIS R-3420, tensile strength of treated cloth was measured. tensile strength of treated cloth which was drawn up with aforementioned Working Example 1 to 2 and Comparative Example 1 to 2 was shown in Table 1.

[0031] Appraisal of characteristic of laminated board

\* insulating resistance

On basis of JIS C-6481, insulating resistance of laminated board was measured.

[0032] \* CAF resistance

Laminated board was inserted in high temperature high humidity atmosphere of 85 °C and 85 %RH, the insulating property between electrode which was formed in laminated board with through hole decreasing to 1/2 measured time when it reaches point of, designated this as criterion of CAF resistance. Each characteristic of laminated board which was drawn up with aforementioned Working Example 1 to 2 and Comparative Example 1 to 2 was shown in Table 1.

[0033]



【表 1】

[Table 1]

	残留酢酸 ナトリウ ム量 [重量%]	処理クロスの引 張強さ [N/25mm]		積層板の絶縁抵抗 [Ω]		耐CAF性 [時間]
		たて	よこ	常態	煮沸後	
実施例 1	0.00	784	735	1×10 <sup>14</sup>	1×10 <sup>12</sup>	100~1200
実施例 2	0.50	735	686	9×10 <sup>13</sup>	1×10 <sup>12</sup>	80~1000
比較例 1	0.89	490	441	1×10 <sup>13</sup>	1×10 <sup>12</sup>	30~ 600
比較例 2	0.60	539	490	2×10 <sup>13</sup>	1×10 <sup>12</sup>	50~ 800

【0034】上記表 1 にまとめて表された実施例 1 ~ 2 と比較例 1 ~ 2 の各特性に関する対比により明らかなように、本発明のガラス織物用経系糊剤を用いて作成された処理クロスは引張強さに優れている。また、本発明のガラス織物用経系糊剤を用いて作成された積層板は絶縁抵抗と耐CAF性に優れている。

[0034] Collecting to above-mentioned Table 1, in order to be clear with the contrast regarding each characteristic of Working Example 1 to 2 and Comparative Example 1 to 2 which are displayed, treated cloth which was drawn up making use of warp sizing agent for the glass weave of this invention is superior in tensile strength. In addition, laminated board which was drawn up making use of warp sizing agent for the glass weave of this invention is superior in insulating resistance and CAF resistance.

## 【0035】

【発明の効果】本発明のガラス織物用経系糊剤を用いた処理クロスは、アルカリの存在による強度劣化がないため引張強さに優れ、またプリント配線基板用積層板に用いられた場合、アルカリ金属イオンが存在しないため絶縁抵抗や耐CAF性等の性能向上が望まれるガラス織物用経系糊剤である。

## [0035]

[Effects of the Invention] When treated cloth which uses warp sizing agent for glass weave of this invention because there is not a strength deterioration due to existence of alkali is superior in the tensile strength, in addition is used for laminated board for printed circuit board, because the alkali metal ion does not exist, it is a warp sizing agent for glass weave where insulating resistance and CAF resistance or other performance improvement are desired.